

**BULK POLYMERIZATION AND POLYMER****Publication number:** JP59006207**Publication date:** 1984-01-13**Inventor:** RONARUDO II SHIYUMITSUTO; HARORUDO  
ETSUCHI SHIYURUTSU; DENISU EMU UIRUSON**Applicant:** JOHNSON & SON INC S C**Classification:****- international:** **C08F2/02; C08F212/00; C09G1/10; C08F2/02;  
C08F212/00; C09G1/00; (IPC1-7): C08F2/02;  
C08F212/08; C08F220/10****- european:** C08F212/00; C09G1/10**Application number:** JP19830105972 19830615**Priority number(s):** US19820388764 19820615**Also published as:**

EP0096901 (A2)

US4529787 (A1)

EP0096901 (A3)

EP0096901 (B2)

EP0096901 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP59006207

Abstract of corresponding document: **US4529787**

A process to continuously bulk polymerize vinylic monomers to prepare low molecular weight, uniform, polymers employs minor amounts of initiator and, optionally solvents, at short residence times and moderate reaction temperatures to provide high yields of a product suitable for high solids applications.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—6207

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 212/08  
2/02  
220/10

識別記号

庁内整理番号  
7016—4 J  
7102—4 J  
7308—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)1月13日  
発明の数 17  
審査請求 未請求

(全 24 頁)

⑭ バルク重合方法とポリマー生成物

⑮ 特 願 昭58—105972

⑯ 出 願 昭58(1983)6月15日

優先権主張 ⑰ 1982年6月15日 ⑱ 米国(US)

⑲ 388764

⑲ 発 明 者 ロナルド・イー・シユミット  
アメリカ合衆国53406ウイスコ  
ンシン・ラシン・スリー・マイ  
ル・ロード4813

⑲ 発 明 者 ハロルド・エツチ・シユルツ  
アメリカ合衆国53405ウイスコ  
ンシン・ラシン・シェリー・レ

—ン3726

⑲ 発 明 者 デニス・エム・ウイルソン  
アメリカ合衆国53403ウイスコ  
ンシン・ラシン・ペイト・スト  
リート3015

⑲ 出 願 人 エス・シー・ジョンソン・アン  
ド・サン・インコーポレーテツ  
ド  
アメリカ合衆国53403ウイスコ  
ンシン・ラシン・ハウア・スト  
リート1525

⑲ 代 理 人 弁理士 岡部正夫 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 バルク重合方法とポリマー生  
成物

2. 特許請求の範囲

1 (a) 溶融樹脂混合物を含む連続撹拌リアク  
タ帯へ:

(i) 少なくとも一種類のモノアルケニル芳  
香族モノマーと少なくとも一種類のアクリル  
モノマーとを含むビニルモノマー類の混合  
物;

(ii) 該ビニルモノマー類の混合物に対す  
るモル比が 0.0005 : 1 乃至 0.04 : 1  
となる量の重合開始剤;

(iii) ビニルモノマー類の重量を基準に 0  
乃至 25% の反応溶剤;  
を仕込み、ここで該溶融樹脂混合物が未反  
応ビニルモノマー類およびビニルポリマー  
生成物を含み、

(b) 該反応帯を通じて:

(i) 該反応帯における該仕込みビニルモ

ノマー混合物の滞留時間を少なくとも2分間  
とするに充分で、かつ

(ii) 該反応帯において反応混合物の所定  
レベルを維持するのに、

充分な流速を維持し、そして

(c) 加工し易い、均一な、濃厚ポリマー生  
成物への転化を促進させるのに充分な、高  
められた反応温度に溶融樹脂混合物を維持  
する、

連続諸工程からなることを特徴とする、狭  
い分子量分布および低い発色団含有率を有  
する、高固形分、低分子量ビニルポリマー  
生成物を高められた収率で製造するバルク  
重合方法。

2 未反応モノマー類および反応の副生物類  
からのポリマー生成物の分離工程を含むこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第1項に記  
載の方法。

3 重合開始剤が 100℃ で 10 時間の半減  
期をもつことを特徴とする特許請求の範囲

第1項に記載の方法。

4 重合開始剤がペルオキシドまたはヒドロペルオキシドであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5 重合開始剤を0.005:1乃至0.015:1のモル比にて使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6 溶剤が高沸点の(i)芳香族アルコール、(ii)アルコールまたはグリコールエーテル、エステル、混合エーテルおよび混合エステル、および(iii)グリムまたはジグリムから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7 反応温度を180℃乃至270℃の範囲内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

8 反応温度を215℃乃至270℃の範囲内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9 反応温度を180℃乃至215℃の範囲

およびメタクリル酸から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の方法。

14 仕込みが60乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、20乃至40重量%のカルボン酸含有アクリルモノマーおよび0乃至20重量%の非カルボン酸含有アクリルモノマーであることを特徴とする特許請求の範囲第12項に記載の方法。

15 モノマー仕込みが31部のスチレン、37部のアルファーメチルスチレン、および32部のアクリル酸であることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の方法。

16 モノマー類の仕込みが10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび20乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含む架橋可能な熱硬化性ポリマ

内に維持し、そして1000乃至3000の数平均分子量、2よりも小さい多分散度比および3.3以下の分布指数をもつポリマー生成物を提供するのに十分な反応溶剤および重合開始剤を使用することを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

10 該モノマー混合物の該反応帯における滞留時間が2分間乃至1時間であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

11 滞留時間が2乃至20分間であることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の方法。

12 反応後にアルカリ可溶性樹脂を提供するため、アクリルモノマーがアクリルカルボン酸含有モノマーおよび、任意に、非カルボン酸含有アクリルモノマーを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

13 カルボン酸含有モノマーがアクリル酸

の形成に適合することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

17 モノマー類仕込みが、20乃至50重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至40重量%のアクリル酸またはメタクリル酸の該アルキルエステルおよび20乃至50重量%の該ヒドロキシアルキルアクリレートまたはメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。

18 該モノマー類の仕込みが、40部のスチレン、25部のメチルメタクリレートおよび35部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。

19 モノマー類の仕込みが、37部のスチレン、38部の2-エチルヘキシルアクリレートおよび25部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第16項に記載の方法。

- 2 0 モノマー類の仕込みが、モノアルケニル芳香族モノマーおよびアルキルアクリレートまたはC<sub>4</sub>またはより高級なメタクリレートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 2 1 熱硬化性ポリマーが1 0 0 0乃至3 0 0 0の数平均分子量、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする特許請求の範囲第1 6項に記載の方法の生成物。
- 2 2 ホルムアルデヒドベースの硬化剤で架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第1 6項に記載の方法の生成物。
- 2 3 特許請求の範囲第1 8項に記載の方法の生成物。
- 2 4 特許請求の範囲第1 9項に記載の方法の生成物。
- 2 5 器具類コーティング組成物を提供するのに十分な補助剤類を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1 6項に記載の方

熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、1 0乃至8 0重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、1 0乃至5 0重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび2 0乃至5 0重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、該熱硬化性ポリマーは1 0 0 0乃至3 0 0 0の数平均分子量、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする生成物。

- 3 1 ホルムアルデヒドベースの硬化剤で架橋されたことを特徴とする特許請求の範囲第3 0項に記載の生成物。
- 3 2 狭い分子量分布および低い発色団含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、1 0乃至8 0重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、1 0乃至5 0重量%のアクリル

法の生成物。

- 2 6 アルカリ可溶性ポリマーが1 0 0 0乃至3 0 0 0の数平均分子量、0.1乃至5ポイズの溶液粘度、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする特許請求の範囲第1 4項に記載の方法の生成物。
- 2 7 樹脂カットの形体に中和されたことを特徴とする特許請求の範囲第2 6項に記載の生成物。
- 2 8 特許請求の範囲第2 7項に記載の生成物、メタル化ポリマー乳濁液、ワックス乳濁液、および任意に床仕上げ助剤類の組み合わせからなることを特徴とする水性床仕上げ組成物。
- 2 9 特許請求の範囲第2 0項に記載の方法の生成物。
- 3 0 狭い分布量分布および低い発色団含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な

ル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび2 0乃至5 0重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、また該モノマー類の仕込みは、4 0部のスチレン、2 5部のメチルメタクリレートおよび3 5部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする生成物。

- 3 3 狭い分子量分布および低い発色団含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、1 0乃至8 0重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、1 0乃至5 0重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび2 0乃至5 0重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、またモノマー類の仕込みは3 7部のスチレン、3 8部の2-エチルヘキシルアクリレートおよび

25部のヒドロキシエチルメタクリレートであることを特徴とする生成物。

- 34 狭い分子量分布および低い発色閉含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、該生成物は架橋可能な熱硬化性ポリマーの形成に適合しており、10乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、10乃至50重量%のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルおよび10乃至50重量%のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを含み、また器具類コーティング組成物を提供するのに充分な補助剤を含有することを特徴とする生成物。
- 35 60乃至80重量%のモノアルケニル芳香族モノマー、20乃至40重量%のカルボン酸含有アクリルモノマー、および0乃至20重量%の非カルボン酸含有アクリルモノマーを含む、狭い分子量分布および低い発色閉含有率をもつ高固形分、低分子

量ビニルポリマー生成物であつて、1000乃至3000の数平均分子量、0.1乃至5ポイズの溶液粘度、1.5乃至2の多分散度比および3.3より小さい分布指数をもつことを特徴とする生成物。

- 36 樹脂カットの形体に中和されたことを特徴とする特許請求の範囲第35項に記載の生成物。
- 37 特許請求の範囲第36項に記載の生成物、メタル化ポリマー乳濁液、ワックス乳濁液および任意に、床仕上げ助剤類の組み合わせからなることを特徴とする水性床仕上げ組成物。
- 38 狭い分子量分布および低い発色閉含有率をもつ高固形分、低分子量ビニルポリマー生成物であつて、少くとも一種類のモノアルケニル芳香族モノマーおよび少くとも一種類のアクリルモノマーを含むビニルモノマー類の混合物を含み、またモノマー類の仕込みはモノアルケニル芳香族モノマー

およびアルキルアクリレートまたはC<sub>4</sub>またはより高級なメタクリレートを含むことを特徴とする生成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は均一な分子量のコポリマー類を製造するプロセスに関するものである。とくに、狭い分子量分布をもつ、高固形分、低分子量コポリマーの製造に関するものである。

産業用の仕上げ塗料類およびコーティング類の基体となる慣用溶剤は今日まで多くの問題をかかえている。溶剤類は作業場や環境を汚染し、着火しやすく、毒性で高価であり、仕上げの品質を落とし、そして透明であるべき仕上げ塗りを着色してしまう。これらの溶剤をベースとする仕上げ塗料類の代替として、ポリマー工業の趨勢は高固形分類、液状コーティング類へ向っている。このようなコーティング類は一般に少くとも約70%の固形分（非揮発分類）を有する。

高固形分コーティング類は慣用の、溶剤稀

釈コーティング類に大きな利益を与える。これらは空気を汚染しないし、使用時の噴霧の放出を低減または除去し、材料、消費エネルギーおよび労力に関する製造時のエネルギー所要量を低減し、また溶剤ベースのものとはちがつて重大な火災および毒性の諸問題をもたない。高固形分コーティング類は、無溶剤、水媒体（waterborne）、粉末および非水性分散系のような他の高固形分液体類にも甚大な諸利益を提供し、またバランスのよくとれた諸性質を与える。

高固形分コーティング類の製造および利用についてのもつとも困難な問題はおそらく粘度の選択と制御である。粘度を約0.1乃至5ポイズの好ましい範囲内に制御するには、低分子量樹脂類またはオリゴマー類を単独または反応性溶剤と組み合わせて使用するのが好ましいことは分かっている。分子量の高い樹脂類は通常粘度が高過ぎて高固形分類の用途には採用できない。

従来法で製造された低分子量樹脂類 ( $M_n$  は 500 乃至 6000、とくに 1000 乃至 3000) には数種の重大欠陥がある。

低粘度で総合的用途性能のよい樹脂類を入手するには、きわめて狭い分子量分布の樹脂類をつくる必要があることはタカハシ、高固形分コーティング類における最近の進歩 (Recent Advance In High Solids Coatings)、Polym. Plast. Technol. Eng. 15 (1) 第 1 及び 10 頁 (1980)、によつてすでに見出されている。高分子量ポリマー部分の存在が高固形分、低分子量樹脂の粘度諸特性を支配することはすでに想定されている。高分子量部分の相対的存在または欠如は多分散度比および分布指数によつて指示される。

この多分散度比 ( $M_w / M_n$ 、 $W/N$  または重量平均分子量の数平均分子量に対する比) は本分野の科学者にとつてきわめて重要である。同じ平均分子量をもつが、異なる分子多分散度をもつ生成物類は異なる溶液粘度を所有す

る。多分散度の高い生成物は常に高い溶液粘度をもつ。これは高分子量部分は、低分子量部分よりも粘度にたいしてより大きく貢献するためである。

沈降平均分子量  $M_z$  として知られる別の分子量尺度がある。これらの相対的關係は  $M_n < M_w < M_z$  となる。もしただ一つの分子種であれば  $M_n = M_w = M_z$  となる。ただし、この理論的表現はフリーラジカルプロセスで作られたポリマー類にはあてはまらない。

$M_z$  はむしろ分子量範囲の高分子量部分における分子数の特殊な尺度である。分布指数または ( $M_z / M_n$  または  $Z/N$ ) の比は与えられた樹脂にたいする分子量分布範囲の重要な尺度であり、高分子量部分の存在または欠如の指示を与える。高い分布指数をもつ生成物類は高い溶液諸粘度および望みの少ない実用諸性質を示す筈である。現代工業の基準では、高固形分系に適合する樹脂の製造プロセスは所望の生成物の分子量および多分散度および

分布諸比を市場の要求に従つて選択的に増大または減少するのに十分な柔軟性を有することが要求される。

また、非常に低い分子量部分 (ダイマー類、トリマー類、など) を過度に含有する生成物類はこの生成物の諸性質を反映しないゆがんだ数平均分子量 ( $M_n$ ) を示し、またこの生成物に標準以下の諸性質をもち込むことになる。ダイマー類、トリマー類、およびその他のオリゴマー類のような非常に低い分子量の部分は、とくに三元ポリマーまたは四元ポリマーが製造される場合、望まれる生成物に比べて、ひどく不均一 (non-uniform) または不均等 (heterogeneous) である。

高固形分コーティングの用途としては、たとえば、カン類、コイル類、繊維類、ビニル類、紙類、自動車類、家庭用および事務用備品、マグネットワイヤ、器具類、金属部品類、木材パネル類および床材類にたいするコーティング類および仕上げ塗料類がある。このよ

うなコーティング類にたいする他の代表的な用途は、ペイント類、インク類、接着剤類、粘着付与剤類および分散剤類としてである。このような諸用途では、コポリマーがハードモノマー類 (hard monomers)、ソフトモノマー類 (soft monomers)、酸モノマー類および/または他の架橋官能諸性をもつモノマー類から作られることを要求する。

アクリル類が与える貴重な諸利点を見込んで、500 乃至 6000 の  $M_n$  範囲の高固形分、低分子量アクリル (コ) ポリマーを製造する企みが行われた。比較的低いコスト、透明な色、良好な屋外耐候性、多彩な化学諸抵抗および良好な熱安定性はまさにアクリル類であればこそその諸利益である。充分実用的な低い粘度で狭い分子量分布と良好な色とをもつ広範な高固形分、低分子量アクリルポリマー生成物類の高収率製造に全面的に成功したプロセスはこれまでにない。

600 乃至 5000 の  $M_n$  をもつ或る特殊な

比較的狭い分子重量分布のアクリルオリゴマー類にたいするアニオンプロセスが米国特許第4,064,161号に提案されている。多分散度は1.1乃至3といわれる。このアニオンプロセスには明らかな不利がある。特に、重合開始剤断片類の甚大な残存レベル、スチレン型モノマー類とアクリルモノマー類との共重合の不能(米国特許第4,137,389号に記されているような)、およびアクリルまたはメタクリル酸のオキシアルキルエステル類の共重合の不能である。架橋用にヒドロキシ官能基含有オリゴマー類を取得するためには、さらに加水分解またはトランスエステル化工程を要する。このアニオンプロセスはまた明らかにアクリル酸エステルモノマーとメタクリル酸エステルモノマーとの共重合が不能である。

低分子重量アクリルコポリマーを製造する従来のフリーラジカル開始諸プロセスは多くの欠点や不備を示している。米国特許第

1乃至10時間という長い反応時間が使用される。このプロセスで使用される高レベルの溶剤のために必要とされる過大なストリッピング操作および長いフィード時間は労力および資本投資、過度の消費時間およびエネルギー非効率の点でこのプロセスを不十分なものとする傾向がある。引火性、毒性およびポリマー汚染性溶剤の過大量の使用が主要問題である。

米国特許第2,496,653号および第3,859,268号に開示されたように以前には、スチレンモノマーがホモ重合されて、溶剤類、接触重合開始剤類および分子重量調節剤なしに連続塊状重合(mass polymerization)プロセスで平均分子量( $M_w$ )が20,000乃至100,000の高分子重量ポリマー類を作成していた。約200℃より高い温度では、熱開始スチレン重合は、広範な分子量を生起し、また高い多分散度( $M_w/M_n$ )をもつ望ましくない分子量部分(ダイマー類、トリマ

3,028,367号はこの目的に有機チオール化合物類の使用を提案している。これらのチオールで生成された生成物類は一般に不快な臭、変化する色安定性および貧弱な屋外耐候性をもつ。さらに生成ポリマーの主力組成物に甚大な影響を与える高レベルチオール化合物類の使用が必要とされる。米国特許第3,080,348号は、スチレン-アクリレート系の分子量は反応温度の上昇によつて低減できることを教えている。しかしながら、この特許は米国特許第4,075,242号に述べられているように、500乃至6,000の分子量範囲のポリマー類を製造する成果を含んでいないといわれる。

米国特許第4,276,432号は(気相浸透圧で述べられるような)750乃至5,000の $M_n$ をもつアクリルおよび/またはスチレンコポリマー類の製造法について述べている。モノマー類の重量を基準に40乃至70%の添加レベルにおける反応溶剤が必要とされる。

類、など)を生成するものと認められている。アクリルモノマーのバッチは、連鎖移動剤または溶剤の存在または不存下、230℃乃至280℃の温度で密封ガラス管内で熱重合が可能で、数平均分子量が約5,000より少ないアクリレートポリマーを与えることが米国特許第4,117,235号に開示されている。16~18時間という非常に長い反応時間が提示されている。このプロセスはバルク(bulk)モノマー仕込みおよびひきつづきこの反応温度における長時間の加熱(cook)によるバッチプロセスで行われる。

米国特許第3,979,352号は600乃至4,000といわれる $M_n$ をもつスチレン-アクリルコポリマー類を開示している。このコポリマー類を製造するプロセスは加熱チューブの中で行われる。多分散度または分布指数は示されていない。

高い固形分含有率、狭い分子量分布および低溶液粘度のスチレン-アクリルコポリマー

のような透明な、ビニルコポリマー類を提供するため、安全でエネルギー効率がよく、しかも長期間の超高温操作に必要とされる過度の改修なしに現存装置を使用でき、広範なハード、ソフト、アルカリ可溶または熱硬化性コポリマー類を選択的に製造できる迅速、効率的、高収量プロセスをこの分野では久しく求めていた。

連続バルク重合プロセス (bulk polymerization process) が生成物のコスト、品質および安定性の点でアクリルコポリマーの提供にはきわめて有利である筈ということが提示されていた。米国特許第 4, 328, 327 号に報告されたように、溶剤および重合開始剤の大量を使用する溶剤型のバッチプロセスは、溶剤を含めてあまりにも多くの不純物がポリマー中に残存して生成ポリマーの品質が低下し、また効率も低下するので良くないことが分かっている。ここで提案された連続プロセスは、しかしながら、10時間以下の反応滞

留時間を使用する。純度が重要なとき、重合開始剤を使用しないようにすすめられる点も特筆される。反応温度は約160℃よりも低いといわれている。

したがって、この分野では高固形分の用途に適合する高純度、低分子量ビニルポリマー類を高収率で選択的に提供できる連続バルク重合プロセスが求められている。「ビニルポリマー類」という用語はビニルモノマー類の重合によつて作られた付加ポリマーを示す。探し当てられたビニルポリマー類は狭い分子量分布、低い溶液粘度、低いダイマー類およびトリマー類含量、低い揮発分含有率、および良好な着色を示さなければならない。このプロセスはエネルギー効率がよくまた従来装置での使用に適していなければならない。

これらのおよび他の諸利益は、

(a) 溶融樹脂混合物を含む連続攪拌リアクタ帯への：

(i) 少なくとも一種類のモノアルケニル芳香

族モノマーと少なくとも一種類のアクリルモノマーとを含むビニルモノマー類の混合物；

(ii) ビニルモノマー類の該混合物に対するモル比が0.0005：1乃至0.04：1となる量の重合開始剤；

(iii) ビニルモノマー類の重量を基準に0乃至25%の反応溶剤；

の仕込み、ここで該溶融樹脂混合物が未反応ビニルモノマー類およびビニルポリマー生成物を含み、

(b) 該反応帯を通じて：

(i) 該反応帯における該仕込みビニルモノマー混合物の滞留時間を少なくとも2分間とするに充分で、かつ、

(ii) 該反応帯において反応混合物の所定レベルを維持するのに、

充分な流速の維持、および

(c) 加工し易い、均一な、濃厚ポリマー生成物への転化を促進させるのに充分な、高められた反応温度における溶融樹脂混合物の維持、

の連続諸工程を含み、狭い分子量分布および低い発色閉含有率を有する高固形分類、低分子量ビニルポリマー生成物を高められた収率で製造することを特徴とするバルク重合プロセスにおいて達成される。

本発明のプロセスにおける流速は、通常は反応帯中のモノマー混合物の滞留時間が約2乃至30分間となるように調整される。反応温度は、選ばれたモノマー類の種類、使用された重合開始剤および溶剤の諸レベル、選ばれた流速および望まれるポリマー生成物の諸性質に基づいて約180℃乃至270℃とすることができる。反応は生成ポリマーの純度、分子量分布、分子量および収率の規定を達成するように働く重合開始剤（触媒）をとともなつて、主として熱的に開始されるものと想定される。溶剤は、使用されるときには、生成物の粘度の低減および必要反応温度の低下を助け、また生成物の分子量の低減（おそらく連鎖移動剤として）および生成物の転化率お



よび均一性の改良を促進する。

90-99%程度の非揮発分(n.v.)を含有する高固形分含有ビニルポリマー類が、本発明のプロセスによつて理論収率(モノマーからポリマーへの)の少くとも約75%の転化率で生成できる。本発明のプロセスによつて生成されたビニルポリマー類は一般に約1.5と2との間の多分散度、約3.3より小さい分布指数および約1,000と3,000との間の $M_n$ を示す。とくに断らない限り、分子量はゲル透過クロマトグラフを使用して測定されたものである。

本発明のプロセスによつて生成されたビニルポリマー類のガラス転移温度は本質的には分子量に依存する。このポリマー生成物は、望みの最終用途に応じて選択的に固体または液体として生成できる。このプロセスは従来の連続攪拌リアクタ装置を使用できる。

一般に、好ましくはスチレンおよびアクリルモノマーを含む二またはそれ以上のビニル

モノマー類の混合物が、このモノマー混合物と同じビニルモノマー類の比率をもつ溶融樹脂を含有する反応帯の中へ、低レベルの重合開始剤および任意に低レベルの溶剤とともに連続的に仕込まれる。この溶融樹脂(およびもし存在するならば、反応溶剤)は予じめ設定された反応温度に維持されて、望みの分子量および分布のポリマーを生成する。この反応生成物はモノマーが仕込まれるのと同じ流速で反応帯からポンプ排出されて系内の溶融樹脂の一定レベルを維持する。

ポリマー生成物の未反応モノマーおよび/または溶剤含有率を低減するため、この溶融樹脂に分離手段を講じて未反応モノマーおよび/または溶剤および若干の揮発性副生物類の含有分を除去または低減できる。このような未反応モノマーおよび/または溶剤は回収されて系内に再使用できる。その他の諸目的および諸利益は本発明の詳細な説明につれて明らかとなろう。

このビニルポリマー生成物の生成に使用されるビニルモノマー類の混合物は好ましくは少くとも一種類のモノアルケニル芳香族モノマーおよび少くとも一種類のアクリルモノマーを含有する。

使用されるモノアルケニル芳香族モノマーには、たとえば、アルファ-メチルスチレン、スチレン、ビニルトルエン、ターシャリイブチルスチレン、オルト-クロロスチレンおよびそれらの混合物類がある。

ここで使用される「アクリルモノマー」という用語は、アクリルまたはメタクリル酸、アクリルまたはメタクリル酸およびその誘導体のエステル類およびそれらの混合物を含む。適切なアクリルモノマー類の例として、下記のメタクリレートエステル類：メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレ

ート、*n*-ヘキシルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*N*-*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*l*-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-*n*-ブトキシエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-エチルブチルメタクリレート、シンナミルメタクリレート、クロチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、メタリルメタクリレート、3-メト

キシブチルメタクリレート、2-メトキシブチルメタクリレート、2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロパーギルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートおよびテトラヒドロピラニルメタクリレートがある。

その他の適切なアクリルモノマー類としては、メタクリル酸およびその塩類、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミドおよびメタクロレインのようなメタクリル酸誘導体がある。

使用される代表的なアクリレートエステル類としては、メチルアクリレート、エチルア

クリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレートおよびn-デシルアクリレートがある。

アクリルモノマーとして使用されるアクリル酸誘導体類には、アクリル酸およびその塩類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メチル-アルファクロロアクリレート、メチル2-シアノアクリレート、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミドおよびアクロレインがある。

このアクリルモノマーはまた、ヒドロキシ、カルボキシル、アミノ、イソシアネート、グリシジル、エポキシ、アリルなどのような架橋可能官能基を含有するアクリレート類またはメタクリレート類をも含むことができる。官能性ポリマー類は通常、官能性モノマーを使用する重合によつて、または所望される官能性を導入するための本発明のポリマーの後反応(post-reaction)によつて製造される。

適切な縮合性架橋可能官能基を含有するメ

タクリル酸またはアクリル酸のエステル類がモノマーとして使用できる。このようなエステル類にはn-ブチルアミノエチルメタクリレート、イソプロピリデングリセリルメタクリレートおよびオキサゾリジニルエチルメタクリレートがある。

代表的な好ましい架橋可能アクリレート類およびメタクリレート類は、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類およびグリシジルアクリレート類またはメタクリレート類のヒドロキシエステル類である。

好ましいヒドロキシ官能性モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシ-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-ブチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、5,6-ジヒ

ドロキシヘキシルメタクリレートなどがある。

ヒドロキシまたは他の官能性は、エステル化またはエステル交換(transesterification)を使用する非官能性ポリマーの後反応によつてもまた本発明のポリマー類の中へ導入できる。

本発明はまた三元モノマーおよび四元モノマーのような、二またはそれ以上のアクリルモノマー類の混合物からのコポリマー類の製造にも適用される。少なくとも一種類のアクリルモノマーと少なくとも一種類の非アクリルエチレン系モノマーとの混合物類が本発明にしたがつてモノアルケニル芳香族モノマー類と重合できることもまた企図されている。

適切なエチレン状モノマー類には、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ナトリウムクロトネート、メチルクロトネート、クロトン酸およびマレイン酸無水物がある。

好ましいモノマー仕込み原料には、スチレンおよびアクリル酸のような共モノマー仕込

み原料、スチレン、アルファメチルスチレンおよびアクリル酸のような三元モノマー類、スチレン、ブチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸のような四元モノマー類がある。予じめ適当なモノマーとモノマー濃度とを選択することによつて、生成ポリマーのガラス転位温度  $T_g$  は、要求に応じてハードなまたはソフトなポリマーを提供するより改変できる。融点の高い「ハードな」ポリマー類を作る傾向のあるモノマー類は、たとえば、スチレン状モノマー、および  $C_1 - C_3$  アルキルメタクリレート類である。ソフトなポリマー類を作る傾向のあるモノマー類には、 $n$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび  $n$ -オクチルアクリレートのようなアクリレート類および  $C_4$  およびより高級なメタクリレート類がある。

本発明のプロセスによつて製造される好ましいポリマー類には、モノアルケニル芳香族

モノマー対アクリルモノマーの重量比が約 1 : 5 から 5 : 1 までのハードなポリマー類およびソフトなポリマー類がある。広汎な用途をもつとくに好ましいソフトポリマー類はモノアルケニル芳香族モノマーと  $C_4 - C_8$  アルキルアクリレート類およびメタクリレート類のようなアクリルエステルモノマーとから作られるものである。芳香族モノマーのアルキルアクリレート類および  $C_4$  およびより高級なアルキルメタクリレート類にたいする重量比は、このようなポリマー類にたいして好ましくは 2 : 1 乃至 1 : 2 である。

本発明のプロセスによつて製造されるとくに好ましいポリマー類は、700 乃至 5000  $M_n$  および 140 乃至 300 の酸価をもち、少くとも一種類のモノアルケニル芳香族（スチレン状）モノマーと、アクリルおよび／またはメタクリル酸のような少くとも一種類のアクリルカルボキシモノマーと、任意に非カルボキシルアクリルモノマーとを含むアルカリ

可溶樹脂類である。このようなポリマー類は米国特許第 4, 013, 607 号に開示されており、その記述は参照としてここに取り上げられる。代表的なアルカリ可溶コポリマー類はビニルトルエン／アクリル酸、スチレン／アクリル酸およびスチレン／メタクリル酸であり；三元ポリマー類はスチレン／ $n$ -ブチルアクリレート／アクリル酸、スチレン／ $n$ -ブチルメタクリレート／アクリル酸およびスチレン／メチルメタクリレート／アクリル酸を含み；四元ポリマー類はスチレン／ $n$ -ブチルアクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸およびスチレン／アルファメチルスチレン／ $n$ -ブチルアクリレート／アクリル酸を含む。

アルカリ可溶ポリマー類の製造用に好ましいモノマー仕込み原料として、約 10～90 重量％、好ましくは 60～80 重量％のモノアルケニル芳香族モノマー類、50～10 重量％、好ましくは約 40～20 重量％のカル

ボキシルアクリルモノマーおよび約 0～80 重量％、好ましくは約 0～20 重量％の非カルボキシルアクリルモノマーが使用される。

本発明の好ましい架橋可能ポリマー類は熱硬化性であり；すなわち架橋剤をとともなり熱反応によつて架橋される官能性基を有するのである。このポリマー類は本発明のポリマー類を架橋させるのに十分な官能性を含有するモノマー類を含有することができる。本発明によつて製造できる上記ポリマー類の例は米国特許第 4, 178, 320 号、第 4, 276, 212 号、第 4, 276, 432 号および第 4, 293, 661 号に開示されている。

好ましい架橋可能ポリマー類は、約 10 乃至 80 重量％のスチレン状モノマー、約 10 乃至 50 重量％のアクリルまたはメタクリル酸のアルキルエステルおよび約 20 乃至 50 重量％のヒドロキシアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを含み、そのスチレン状モノマーは好ましくはスチレン

及び／又はアルファ-メチルスチレンである。アクリルまたはメタクリル酸のアルキルエステルは1から8個までの炭素原子を有するアルキル基を有しており、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミル、2-エチルヘキシルおよびオクチルアクリレート類およびメタクリレート類である。

ヒドロキシアルキルアクリレート類およびメタクリレート類はヒドロキシル基の付着されるべき炭素原子2乃至6個を有するアルキレン基を含有する。これらモノマー類の例はヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレートおよびヒドロキシヘキシルアクリレートまたはメタクリレートである。その他の共重合可能モノマー類もまた利用できる。

好ましい熱硬化性ポリマー類にはスチレン／2-エチルヘキシルアクリレート／ヒドロ

キシエチルメタクリレート、スチレン／メチルメタクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレートおよびスチレン／ブチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレートのような三元ポリマー類がある。スチレン状モノマー類は好ましくは約20～50重量%の量にて使用され、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類は好ましくは約10乃至40重量%の量にて使用され、またヒドロキシルモノマー類は好ましくは約20乃至50重量%の量にて使用される。

本発明のプロセスで製造された熱硬化性ポリマー類は室温で固体または液体とされることができる。本発明の目的にたいして、ポリマーは25℃で測定されたガードナー・ホルド粘度 ( Gardner-Holdt Viscosity ) が約2-6より小であれば液体と考えるよい。

架橋剤の種類および量は、この熱硬化性ポリマーのガラス転位温度 (  $T_g$  ) を考慮し、望みに応じて固体または液体用途組成物を与

えるように、予じめ選択される。したがって適正ポリマーおよび架橋剤を事前に選択することによつて液体生成物を得ることができる。こうして、これらは溶剤類なしにそのままでコーティング用途に使用できる。

このポリマー生成物の架橋に利用できる硬化剤の例としては、ポリエポキシド類、ポリイソシアネート類および尿素-アルデヒド、ベンゾグアナミンアルデヒド、またはメラミン-アルデヒド縮合生成物類などがある。とくに望まれるものは、ポリメトキシメチルメラミン類、好ましくはヘキサメトキシメチルメラミンのようなメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物類である。メラミン-ホルムアルデヒドまたは尿素-ホルムアルデヒド硬化剤類が利用される場合、トルエンスルホン酸のような酸触媒を利用して硬化速度を上げるのが好ましい。一般的に、これらの架橋硬化剤類はメラミンまたは尿素と、ホルムアルデヒドおよび4個までの炭素原子を含有する多

種のアルコール類との反応生成物である。これらの液体架橋剤類は、箔法 ( foil method ) による45℃で45分間の測定では実質上100パーセントの非揮発分を有する。本発明の目的にたいしては、コーティングの最終固形分を低下させる恐れのある外部からの稀釈剤類を導入しないことが重要と認識されねばならない。

とくに好まれる架橋剤類は“サイメル ( Cymel ) ” という商品名でアメリカンシアナミド社 ( American Cyanamid ) から販売されているものである。とくにアルキル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂類であるサイメル301、サイメル303およびサイメル1156は本発明の組成物類に有用である。

本発明にしたがうプロセスの遂行に適切な重合開始剤類は1次反応でラジカルに熱分解する化合物類であるが、これは重要な因子ではない。適切な重合開始剤類は好ましくはラジカル分解プロセスにおいて90℃で約1時

間、より好ましくは100℃で10時間の半減期(ポットライフ)をもつ。100℃よりも著しく低い温度で約10時間の半減期をもつその他のものも使用できる。適切な重合開始剤類は、たとえば、1-ヒポアミルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、アゾ-ビス-イソブチロニトリルおよび1-ヒポブチルアゾ-シアノシクロヘキサンのような脂肪族アゾ化合物類およびヒポブチルペルオクトエート、ヒポブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジ-ヒポブチルペルオキシド、ヒポブチルヒドロペルオキシドおよびクメンヒドロペルオキシドなどのようなペルオキシド類およびヒドロペルオキシド類である。

この重合開始剤は好ましくはモノマー類と同時に添加される。この目的のため、それはモノマーの供給材料に混合されるか、または別の供給材料としてこのプロセスへ添加される。重合開始剤レベルは本発明のプロセスにとって重要な考慮事項である。

れた温度では故障、漏れおよび過熱を起す傾向が高い。

そこで、重合開始剤対モノマー仕込みのモル比が少なくとも0.0005:1のとき、低分子量および低分子量分布を維持または改良しながら、純度、着色、転化率および加工容易諸条件を改良するため反応温度を低減できることが見出された。また、リサイクルせずに回収されたポリマー生成物の収率は理論の少なくとも75%程度とすることができる。理論の約75%よりも低い収率で製造される場合には、収率向上のための生成物のリサイクル中にいろいろな問題が起こってくる。たとえば、実質的に低い収率ではとくに、未反応モノマー類の比が大幅に変動する可能性がある。リサイクル時に、製造されたポリマーは望みのモノマー類の割合とは全く異なるものとなる。生成物の固形分含有率もまた低下し、品質も譲歩を迫られよう。またリサイクルされる生成物の追加容積には追加の監視および

ストレッチ/アクリルモノマー類の熱開始重合は重合開始剤の使用なしでも行われている。しかしながら、1000と1500との間の $M_n$ をもつ低分子量生成物類を得るには、たとえば、この反応を少なくとも275℃、および通常は300℃近くの温度で行う必要がある。このような温度ではいろいろな問題が起こる。このような高温では過大量のダイマー類やトリマー類が生成される。このポリマー・モノマー系では天井温度(重合速度が解重合または開裂(unzipping)速度に等しくなる温度)が高い。天井温度近くでは、重合と解重合との競合が重合速度および生成ポリマーの分子量を低下させる。

この現象で、不純物や発色団(約275℃より上の温度で生成される着色体)の過剰量の存在が幾分説明される。さらに、高い反応温度では、従来の重合装置のバルブ類、シール類および取付け器機類(fittings)に過大の要求がかかってくる。このように高めら

貯蔵装置が必要となる。

未反応モノマー類の変動する比の存在を考慮してリサイクル中の供給物を調整することによつて低下された転化率の効果をゆるめることはできる。

選択されたモノマー類の種類に依存して、生成物は供給物含有量の調整による利益を、高い転化率の場合にも、受けるであろう。

過剰の重合開始剤の使用は高価であり、また生成ポリマーの諸性質および反応諸条件のどちらについてもその使用を正当化するには充分には改良しない。したがって、一般に、約0.04:1より大きくない重合開始剤対全モノマー仕込みのモル比が採用される必要がある。所望ならば、或る状況下では通常約0.06:1以下の若干高目の比が採用でき、分子量を低減し、また収得生成物の分布を改良する他の手段を提供する。しかしながら、最良の転化率および分子量分布は通常0.0005:1乃至0.04:1のモル比で遠

成される。本反応は、協同して反応温度を低下せまた転化率および分布諸特性を改良させるために利用された少量の重合開始剤をととなり、主として熱的に開始されるものであると思われる。それゆえ、この目的に充分な量の重合開始剤が使用される。工業生産用には約0.005:1乃至0.015:1の重合開始剤対モノマー類の比が使用されるのがとくに好まれる。

所望ならば、モノマー類の重量を基準に約0乃至25パーセント、好ましくは0乃至15パーセントの反応溶剤が使用される。この溶剤は、使用される場合には、ビニルモノマー類のフィードと同時に添加されるか、または別フィードとしてこの反応へ添加される。個別の溶剤およびその添加レベルの選択は、特に、選択されたモノマー、生成されたポリマーについて望まれる諸用途を基準にして、反応パラメータの制御を助けるように行われる。一般に、分離および回収の諸要求を低減

し、また汚染物質の形成を最小限におさえるために、できるだけ少量の溶剤の使用が好まれる。溶剤類の連鎖移動効果は過剰のダイマー類、トリマー類の生成および副生成色味の生成に寄与すると想定される。

一般に、溶剤の使用は低い反応温度の採用を許し、流速をより低減させ、溶融ポリマー生成物の溶液粘度を低下し、ヒートシンクとして働いて無制御反応を阻止し、ポリマー生成物の可塑化を助け、また収得生成物の酸価および分子量を低下する。

従来の重合および反応溶剤類の大抵のものが、本発明の低分子量ポリマー類の製造プロセスに利用できる。高沸点溶剤類は高温における低い圧力のゆえに好まれる。一般に、100℃とくに150℃より上の沸点をもつ溶剤類がより好まれる。このような高沸点溶剤の例として、ベンジルアルコール、トルエンアルコール類などのような芳香族アルコール；ジエチレングリコール、セロソルフ(Cellosolve)(ユニオンカーバイド社の登録商標)、ブチルセロソルフ、セロソルフアセテート、カルピトールズ(Carbitols)(ユニオンカーバイド社の登録商標)、グリム類(glyms)およびジグリム類(diglymes)などのようなアルコールおよびグリコールエーテル類、エステル類および混合エーテル類およびエステル類がある。

またエチレン、プロピレンおよびブチレングリコール類およびそれらの多種のポリエーテル類似物を含む若干のグリコール類もまた

反応溶剤として利用できる。ヘキサノールおよびデカノールのような脂肪族アルコール類もまた利用できる。さらに、多種の炭化水素留分が、もつとも好まれているソルベツソ150(Solvesso 150)またはソルベツソ100〔ハンプルオイルアンドファイニング社(Humble Oil and Refining Company.)の登録商標)とともに利用できる。芳香族溶剤類、たとえば、トルエン、キシレン、クメンおよびエチルベンゼンもまた採用できる。

好まれる溶剤類は(ポリ)アルキレングリコールジアルキルエーテル類として知られているグリム類およびジグリム類、とくにエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジメチルエーテルである。

反応帯中の溶融樹脂混合物は加工し易い均一な濃厚ポリマー生成物を促進された転化率で提供するのに充分な高められた反応温度に維持される。一般に、これらおよび他の諸目的に、この反応温度は好ましくは約180℃

乃至270℃に維持される。約180℃より低い温度では、過剰の溶剤添加が行われなければ、このポリマー生成物は通常高固形分の諸用途に受け入れられているものよりは高い分子量および広い分子量分布を示すことになる傾向がある。反応収率は低減され、高分子量部分もまた増加される。この生成物は効率的な加工にたいして余りにも粘稠となり勝ちであり、また高固形分生成物は容易には得られない。

約180℃から約215℃までの反応温度では、本発明の溶剤の使用が有用である場合が多く、収率を増進し、生成物の均一性を高め、発色団を少なくおさえ、また粘度を低下させる。所望ならば、使用する重合開始剤を本発明にしたがって増量できて、反応諸パラメータを改良し、また生成物の諸性質を向上させる。

約270℃より高い反応温度では、生成物の品質は譲歩を迫られることが多い。たとえ

ば、高い反応温度においてポリマー生成物類は変色されて望ましくない黄色化を示す傾向がある。おそらく酸化生成物類のような望ましくない副生物類の形成が原因であろう。さらに、収得ポリマー生成物類は解重合、逆反応およびダイマー類、トリマー類およびその他の低分子量オリゴマー汚染物類を生ずる他の副反応のような過度の天井温度効果を受ける。このような副生物類は生成ポリマーを汚染して規格外着色(off-color)を助け、またはそれらから作られたコーティングによる標準以下の仕上げ塗りの原因となる可能性がある。またこのかうに高められた温度では、反応装置は早目に痛み勝ちであり、バルブ類、取付け機器類およびシール類からの反応混合物の漏れの原因となる。

一般に、最良の結果が得られる約215℃乃至270℃の反応温度の採用がより多く好まれる。

一般に、反応帯における反応時間または滯

留時間は、この反応系を通る構成物類の流速によつて制御される。滯留時間は流速に反比例する。一定温度ではポリマー生成物の分子量は滯留時間の増加につれて減少することが分かっている。

これらの諸要因を勘案すると、良好な反応完結の達成には少くとも約2分間の反応滯留時間の利用が好ましい。2分間より短い滯留時間の採用は、広い分布をもつ生成物の低収率をもたらすことが分かっている。また、定常状態反応諸条件は達成困難である。低い反応温度ではこの反応帯における滯留時間を1時間程度に長くとることはできるが、通常は変色発色や他の諸副反応を考慮して短い滯留時間を採用することになる。大抵の場合、約2乃至3.5分間、好ましくは2乃至20分間の滯留時間が好まれる。一般に、長い滯留時間は生成物の収率を増加するが、通常反応の約30分後には生成物の増加速度はきわめて小さくなる。また約30分後には望まない発色

団や副生成物類の形成をもともなり解重合が起り勝ちである。

個別の流速の選択は、反応温度、構成成分、生成物の望みの分子量、望みの多分散度および使用される個別の装置に依存する。

存残モノマーで望みの $M_n$ および $M_w$ の一定樹脂を生成するための最良の結果をめざして、この反応温度と滯留時間とはここに述べられた原理にしたがって相関的にやりくりされる。

密封系内の反応圧力は、未反応モノマーおよび供給物(水のような)または反応混合物副反応生成物類のどちらかに存在する他の揮発分類の残存蒸気圧の関数である。定常状態においてこのプロセスは正の圧力下で遂行されるが、この反応圧力は収率にはあまり影響しないようである。反応圧力の上限は装置の能力の関数であり、また下限はフイーバ速度およびモノマー組成の関数である。高い温度では、高いガス圧のため、特殊な装置や安全

な取り扱い法が必要となってくる。

本発明のプロセスによつて製造された高固形分の諸用途に適合するポリマー類は、約500乃至約6000、好ましくは約750乃至5000またもつとも好ましくは約1000乃至3000の $\eta_{sp}$ をもつ。このような樹脂類がそのTGおよび最終用途に応じて、塗布用溶剤とともにまたはそれなしに使用される場合、約0.1乃至約5ポイズ、好ましくは約0.5乃至1ポイズの粘度を示すであろう。これはガードナーホルド値のA-4からSまでおよびA-Dにそれぞれ相当する。この目的や他の目的のため、本発明のプロセスによつて生成されたポリマー類の多分散度比は約2.5より小、より好ましくは約2よりも小およびもつとも好ましくは約1.5乃至2である。分布指数は約4.5よりも小、また最良の結果を目途するには好ましくは約3.3よりも小とされる。

本プロセスはリサイクルなしに、少くとも

に調合される。このハードおよびソフト高固形分の付加ポリマー類は、床仕上げ剤、インク分散剤、水基体透明オーバープリントワニス類、含浸剤類、バインダー類、可塑剤類、均展剤類、メルトフロー改良剤類などへ容易に調合される。

本発明のポリマー類の使用によつて、室温で使用できる粘度をもつ実質的に溶剤のいらぬコーティング系が得られ、これらの系はホットスプレイ、ロールコーティングなどを含む標準産業コーティングプロセスに適用可能である。本発明のプロセスから製造された生成物は、溶剤類、ファイラー類、顔料類、流れ制御剤類の添加によつてコーティング系へ調合される。このようなコーティング類は従来の補助剤類を添加して、カン類、コイル類、繊維類、ビニル、紙、金属備品、ワイヤ、金属部品類、木材パネルなどへ塗布される。

このアルカリ可溶樹脂類は有用な水性塩基類を使用して樹脂カッタへ調合でき、適切な

理論の約75%の収率を達成するのに適している。ここに述べられた本発明の詳細な説明にしたがつて反応の諸パラメータおよびモノマー類を適当に選択すれば、理論の90乃至99%の収率は、2乃至20分間の滞留時間において、90乃至99%の非揮発分をともなつて立派に達成される。

この熱硬化性でソフトモノマーを含有するビニルポリマー類は冷却して一般に液体樹脂類として回収され、一方ハードアルカリ可溶樹脂類のようなハードモノマービニル樹脂類に固体類として回収される。このようなアルカリ可溶ポリマー類はアンモニアまたはその他の塩基による中和によつて容易に樹脂カッタ類へ転化される。

この高固形分の熱硬化、架橋ポリマー類は広い用途をもつ。それらはホーロー用具コーティング類オーバープリントワニス類、接着剤類および自動車、トラックまたは航空機外面仕上げ塗料類、コーティング類などへ容易

メタル化 (metallized) アクリル、メタクリルまたはコポリマー乳濁液、ワックス乳濁液、および可塑剤類、界面活性剤類、有機溶剤類および/または有機塩基類のあわ止め剤類のような補助剤類とともに混合して床磨き組成物を調製した場合、異例の均展性および耐洗淨剤性を示す。ワックス配合物は異例の光沢、着色のない仕上りをもたらし、そして黄変化および洗淨剤の作用にたいする高度の抵抗性を示す。

優れた接着性をもつインク類は結着剤類としての本発明のポリマー類で調合できる。

本発明のプロセスは、重合諸条件と諸流速との適当な均衡によつて狭い分子量分布をもつコポリマー類を製造するためのビニルモノマー類の重合にたいして可変充填型 (variable fillage type) 攪拌リアクタの使用を含む。この反応帯はビニルポリマー類の製造にたいして、使用可能容積の10%程度の低さから100%までの可変充填操作に適したいずれ



の型の連続撹拌タンクリアクタをも含む。この連続撹拌タンクリアクタは水平式または垂直式のどちらでもよく、また冷却ジャケット、内部冷却コイル類による制御、または気化モノマーの引き抜きにつづくそれらの凝縮、およびこの凝縮モノマーの反応帯への返還による制御を含む何らかの望ましい手段によつてその中の温度を精密に制御する設備をもたなければならない。この反応帯は、所望ならば、逐次連結された複数個の連続撹拌タンクリアクタ類で構成されうことはこの分野に熟達する人々には明らかであろう。単一の大きなリアクタよりむしろ数個の比較的小さいリアクタ類を使用して最終リアクタ帯の能力を供給することが望まれる場合には、このような反応帯は並行に連結された一個より多くの連続撹拌リアクタを含みうることも同様に明らかであろう。

押出機またはバックミクスリアクタ (back mix reactor) は改変してここで行われるプロ

セスに供することは本発明の範囲内である。

このプロセスの遂行によく適合することが分かっている連続撹拌リアクタの好ましい形態は、その中の予じめ選択された重合温度を維持するために連続仕込みモノマー組成物の温度上昇では吸収し切れないういかなる重合熱をも除去するのに十分な冷却コイル類を具えたタンクリアクタである。好ましくは、このような連続撹拌タンクリアクタは、モータのような外部電源によつて駆動される少なくとも1個および通常はより多くの羽根つき撹拌機類を具えられるべきである。少なくとも1個のこのような撹拌機はリアクタ中に含有される液体の撹拌を行うために取り付けられ、最低充填、すなわち、その容積の10%程度の低さにおいて操作される。このような連続撹拌タンクリアクタには、所望ならば、正規の保持時間が何かの理由で永びいた場合、どんな“暴走”をも効果的に阻止するのに適した一連の追加内部冷却コイル類およびリアクタ内

容物類の追加冷却および加熱を行う外部ジャケットのような操作および安全上の効果を改良する追加諸特長をもたせることができる。

本連続バルク、重合プロセスの操作では、選択の柔軟性および範囲は、重合反応諸条件の適正な選定によつて、生成されたポリマーの型およびそれらの製造速度において実現できる。操作としては、ポリアルケニル芳香族およびアクリレートモノマー類および前記の重合開始剤を含むモノマー供給組成物がこのリアクタへ仕込まれ、このモノマー供給物の温度は約180℃乃至270℃に上げられて重合を誘起する。このリアクタはモノマー類の反応仕込み物を含む撹拌フィードタンクから仕込まれる。リアクタ内圧力は2.81から28.12 kg/cm<sup>2</sup> (40から400 psia) まで、あるいはそれ以上に変動可能である。

所望の事前選択レベルまでへのリアクタの初期充填およびおよそ所望の固形分含有率までへの仕込みモノマーの重合後、ここへ仕

込まれたモノマー組成物の容積はリアクタ中の予じめ選択された液体レベルを維持する容積値に調整される。こうしておいてから、ポリマーおよびモノマーの液体混合物はリアクタから引き抜かれ、この反応帯中の液体混合物の予じめ選択されたレベルを維持する。重合諸条件はリアクタ内で連続的に維持されて、選択された分子量および液体混合物中のポリマーの選択された転化度または固形分重量パーセントのポリマーを生成する。この反応帯は約50重量%程度の低さから99重量%程度の高さまでのポリマー濃度またはパーセント固形分をもつ液体混合物を生成するように操作できる。リアクタの充填レベルは使用可能容積の10%程度の低さから100%程度の高さまで変動可能であり、たとえば、レベルコントローラおよびこのリアクタからの転送ラインに取り付けられたバルブまたはポンプのような何らかの所望の手段によつて制御できる。

リアクタ内の温度の制御にはどんな所望の手段も使用できる。これらのリアクタ類に取付けられた内部冷却コイル類を通じて、オイルのような冷却用流動体の循環によつてこの温度が制御されるのが好まれる。比較的冷たいモノマー組成物の投入は解放された重合熱の大部分を除去するように働き、また内部冷却コイル類はこの中にある液体混合物の温度を事前選択値に制御するために残りの重合熱を除去するように働き、こうして望みの転化率および平均分子量および分布のポリマーを生成する。

ポリマー濃度の増加につれて、“暴走”反応からの被害の可能性は実質的に減少する。一般にこの反応帯では $M_n$ が約1000乃至3000で比較的狭い分子量分布をもつポリマーの80乃至99重量%の固形分含有率の生成が好まれる。この反応帯における滞留時間は約2乃至60分間に変動できる。

反応後、得られた混合物は分離され、生成

物の回収が行われる。未反応モノマーは好ましくはモノマー供給物へリサイクルされる。分離工程中、溶剤およびその他の副生物類のような揮発成分類は気化され、適当なところへリサイクルされる。また分離中に、この反応混合物は好ましくはこの混合物から揮発成分類を気化する揮発分除去機 (devolatilizer) にかけられる。この工程では薄膜エバポレータのような従来の装置が容易に利用できる。

一般的に、本プロセス用の装置はこの分野では既知であり、米国特許第3,968,059号および米国特許第3,859,268号におけるように、他のバルク重合法における使用がすでに述べられている。

回収工程中、揮発分除去機からポンプ輸送された樹脂生成物は適切な手段で固形化または適切な溶剤系でカットできる。この樹脂生成物は従来のフレーカー (flaker) の使用によつて固形化できる。生成フレーク類は既知の諸技術にしたがつて包装できる。たとえば、

このフレークは吸引によつてフレークビンへ入れられ、ついで袋詰へ運ばれる。

下記の諸実施例はこの分野に熟達する人にとって本発明の諸原理と実現とを一層明瞭に説明するために述べられる。それ自体は本発明を制限するつもりのもではなく、好ましい実施態様を説明するものである。これらの実施例中、ポリマー生成物の分子量は従来のゲル透過クロマトグラフ法で測定された。

#### 実施例 1

オイルで冷却または加熱する3.788リットル (1ガロン) の垂直攪拌タンクリアクタを加熱して238℃の反応温度に維持した。こうしてのち、このリアクタにその容積の50%まで、26部のスチレン (S)、39部のブチルアクリレート (BA) および35部のヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) (簡便に26S/39BA/35HEMAと表現する) およびこのモノマー類にたいするモ

ル比が0.01:1のジ-tert-ブチルペルオキシドの混合物を充填した。この反応混合物は一定配給速度においてフィードタンクから計量を行つた。この混合物をリアクタ中へ導入すると直ちに重合が開始された。タンクリアクタの内容物を連続的に攪拌した。このリアクタに容積の50%まで充填したのち、出口を開けて反応混合物の連続引き抜きを行つた。同時に新鮮フィードを添加してこのリアクタの50%充填レベルを維持した。この目的のため、フィード速度をリアクタの3.788リットル (1ガロン) につき毎分1.81kg (0.4ポンド) に維持して10分間の滞留時間を達成した。リアクタジャケットを通じてオイルを循環させ、238℃の一定反応温度を維持した。

とくに断らない限り、以降の実施例に使用する重合開始剤はジ-tert-ブチルペルオキシドである。

ついでこの反応混合物を薄膜エバポレータ

へ導入して未反応モノマー類および副生成物を蒸留させ、ポリマー生成物を回収した。生成物の収率は理論の90.3%であった。

1.5:1.0の $\eta_{sp}/C$ 、1.8:5の多分散度比および3.3:8の分布をもつ架橋可能三元ポリマーを生成した。

#### 実施例 2

本発明にしたがって製造された架橋可能、熱硬化性ポリマー類の分子量および分布におよぼす重合開始剤の効果を立証するため、実施例1の方法にしたがってテスト実験を行った。各実験について、モノマー仕込み、反応温度 $T$ (℃)、滞留時間 $R$ (分)、重合開始剤含有率(重合開始剤対モノマー類のモル比)および数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ 、および比重量平均分子量 $M_z$ の測定を行った。多分散度( $W/N$ )および分布指数( $Z/N$ )は測定分子量から算出した。転化率は理論収率の%であらわした。テスト結果を下記の第1表に示す。

第 1 表

組 成	反応温度 $T$	滞留時間 $R$	重合開始剤含有率	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$W/N$	$Z/N$	転化率%
× 37S/38 2-EHA/25	240	15	なし	4560	13,200	39,200	2.89	8.62	—
××× HEMA	240	15	なし	4560	13,200	39,200	2.89	8.62	—
× 37S/38 2-EHA/25	240	15	0.004 <sup>1</sup>	2470	5300	11,100	2.15	1.19	—
××× HEMA	240	15	0.008 <sup>1</sup>	2260	4400	8,200	1.95	3.63	—
×××× 26S/39BA/35	239	10	0.02	1320	2400	4,500	1.82	3.41	92.7
× HEMA	239	10	0.02	1320	2400	4,500	1.82	3.41	92.7

× Sはスチレン

×× 2-EHAは2-エチルヘキシルアクリレート

××× HEMAはヒドロキシエチルメタクリレート

×××× BAはブチルアクリレート

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド重合開始剤

この結果は明らかに重合開始剤の使用がこのポリマー類に及ぼす分子量および分布への意外な諸効果を立証している。

#### 実施例 3

本発明の熱硬化ポリマー生成物の反応温度の効果を立証するため、反応溶剤としてのジエチレングリコールジメチルエーテルを反応フィードおよび反応帯へ組み入れて使用する点を除いて実施例1の方法にしたがって実験を行い、実施例2の方法にしたがって報告する。テスト結果を下記の第2表に示す。

第 2 表

モノマー組成	反応温度 $T$	滞留時間 $R$	溶剤/重合開始剤含有率	$M_n$	$W/N$	$Z/N$	転化率%
× 40S/25MMA/35HEMA	180	30	ジグリム25% 0.04	1790	1.84	3.13	99.0
× 40S/25MMA/35HEMA	190	30	ジグリム25% 0.04	1310	1.83	3.13	96.0
× 40S/25MMA/35HEMA	205	30	ジグリム25% 0.02	1170	1.80	2.97	91.0
× 40S/25MMA/35HEMA	215	15	ジグリム10% 0.02	1200	1.85	3.13	92.4
× 40S/25MMA/35HEMA	238	15	ジグリム10% 0.02	850	1.62	2.56	86.5
× 40S/25MMA/35HEMA	248	15	ジグリム10% 0.02	740	1.55	2.45	82.8
× 37S/38 2-EHA/25HEMA	250	15	セロソルブアセテート25% 0.008 <sup>1</sup>	1650	1.64	2.66	—

× MMAはメチルメタクリレート

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド重合開始剤

この結果は、好ましい反応温度範囲では本発明の範囲内における重合開始剤および／または溶剤の適正量の選択によつて、低分子量および狭い分子量分布をもつ好ましい高固形分ポリマーが生成できることを示す。

#### 実施例 4

本発明のプロセスにおける溶剤レベルの効果およびここで生成された熱硬化性の生成物類を説明するため、実施例 3 の方法にしたがつて実験を行つた。結果を下記の第 3 表に示す。

第 3 表

モノマー含有部	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	溶 剤 (重量%)	重合開始剤 <sup>1</sup> %	M <sub>n</sub>	W/N	Z/N
37S/38 2-EHA/25HEMA	240	15	0	0.008	2260	1.95	3.63
-同上-	250	15	セロソルブ アセテート/10	0.008	1930	2.02	4.25
-同上-	240	15	セロソルブ アセテート/15	0.008	1950	1.85	3.33
-同上-	250	15	セロソルブ アセテート/25	0.008	1650	1.64	2.66

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド重合開始剤

このテスト結果は、分子最低減化における溶剤添加の効果およびポリマー生成物類へ狭い分子量分布を与える効果を立証している。

#### 実施例 5

本発明のアルカリ可溶性ポリマー類にたいする重合開始剤レベルの効果を立てるため、実施例 1 の方法にしたがつて実験を行い、また実施例 2 の方法にしたがつてリアクタフィード中に溶剤を使用した。このテスト結果を下記の第 4 表に示す。

第 4 表

モノマー組成	反応温度 ℃	重合開始剤	滞留時間 (分)	溶 剤 (重量%)	M <sub>n</sub>	W/N	Z/N
48S/20AMS/32AA	227	0.0	20	カルビトール/ 10	4950	2.10	4.02
48S/20AMS/32AA	227	0.005	20	カルビトール/ 10	2490	1.89	3.45
48S/20AMS/32AA	227	0.01	20	カルビトール/ 10	2020	1.83	3.47
31S/37AMS/32AA	237	0.027 <sup>1</sup>	20	セロソルブ アセテート/10	2330	1.60	2.43
31S/37AMS/32AA	227	0.04 <sup>1</sup>	20	- 0 -	2280	1.59	2.40
31S/37AMS/32AA	226	0.06	16	- 0 -	1230	1.48	2.16

\* AMS はアルファーマチルスチレン

\*\* AA はアクリル酸

<sup>1</sup> クメンヒドロペルオキシド

この結果は、狭い分子量分布をもつアルカリ可溶樹脂のような低分子量ポリマーの製造には重合開始剤レベルが重要な因子であることを示している。

#### 実施例 6

本プロセスにおける滞留時間の効果およびここで生成されたアルカリ可溶樹脂生成物類を説明するため、実施例5の方法にしたがって実験を行った。使用溶剤は10重量%のジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）であり、重合開始剤にはモノマー類にたいするモル比が0.015:1におけるジ-tert-ブチルペルオキシドを使用した。ガードナー粘度はカルビトール（Carbitol）でカットした40%非揮発分について報告した。着色は40%非揮発分カットのサンプルについて測定を行い、ガードナー着色度で表わした。ガードナー着色度スケールの範囲は1乃至18であり、1は透明な無着色材料を表わす。テスト結果を下記の第5表に示す。

第5表

モノマー組成	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	Mn	W/N	Z/N	転化率 (%)	ガードナー 粘度	着色
31S/37AMS/32AA	249	1	3020	2.05	3.38	68.0	X	1
-同上-	247	2	2350	1.70	2.55	81.6	T	1
-同上-	249	3	2110	1.66	2.51	83.9	Q	1
-同上-	252	5	1990	1.63	2.42	86.7	O	1
-同上-	252	10	1790	1.57	2.32	88.9	O	1
-同上-	252	15	1680	1.57	2.34	88.6	J	1
-同上-	251	30	1350	1.52	2.21	87.9	H	2
-同上-	250	60	1250	1.49	2.15	87.3	F	4

この結果は明らかに、約2分間より短い滞留時間ではモノマーのポリマーへの転化率は不完全であり、分子量および分布は高く、粘度も高いことを示している。約30分間より長い滞留時間では、分子量または分布の追加向上は少いの、不純物レベルは上昇する。

#### 実施例 7

本プロセスで生成されたアルカリ可溶樹脂類にたいする反応温度の効果を説明するため、実施例5にしたがって実験を行った。結果を下記の第6表に示す。

第6表

モノマー組成	反応温度 ℃	滞留時間 (分)	重合開始剤 (重量%)	溶剤 (重量%)	Mn	W/N	Z/N	転化率 (%)	ガードナー 粘度	着色
31S/37AMS/32AA	193	15	0.005	ベンジルアルコール 15	7260	2.23	3.68	78.4	--	--
31S/37AMS/32AA	199	34	0.015	ベンジルアルコール 15	2440	1.76	2.79	100.0	1	1
31S/37AMS/32AA	211	15	0.005	ベンジルアルコール 15	5720	1.99	3.20	87.1	--	--
31S/37AMS/32AA	213	15	0.015	ベンジルアルコール 15	2290	1.66	2.49	100.0	1	1
48S/20AMS/32AA	227	20	0.01	カルビトール 10	2020	1.83	3.47	--	--	--
48S/20AMS/32AA	249	20	0.01	カルビトール 10	1470	1.56	2.41	--	--	--
31S/37AMS/32AA	270	29	0.015	ベンジルアルコール 15	860	1.35	1.83	93.0	6	6

1 40%カルビトールカット

この結果は、反応温度の上昇につれて分子  
量および分布が減少することを示す。温度が  
270℃に達すると、発色団の存在が重要な  
因子となる。約215℃より下の温度では、  
狭い分子量分布をもつ低分子量ポリマー類の  
製造には、適切な停留時間、溶剤量および重  
合開始剤量の選択の必要がとくに重要となる  
ことを示している。

## 実施例 8

室温では液体である本発明の高固形分で、  
よりソフトなポリマー類にたいする重合開始  
剤および反応温度の効果を立証するため、実  
施例1の方法にしたがつてテストを行つた。  
比較のため、若干の実験は重合開始剤および  
溶剤なしで行い、一方他の実験は重合開始剤  
および/または溶剤を使用して行つた。結果  
を下記の第7表に示す。

第 7 表

モノマー組成	反応温度 ℃	停留時間 (分)	重合開始剤 (重量%)	溶剤 (重量%)	$\bar{M}_n$	W/N	Z/N	粘度	ゲルパーセント	転化率
15 35 50 S/AMS/2-EHA	298	30	0.0	0.0	920	1.24	1.57	B	13	73.4
	270	15	0.0	0.0	1,350	1.57	2.26	L	2	73.8
	212	15	0.0	0.0	6,500	1.82	2.77	Z-7	+1	59.7
	167	15	0.0	0.0	13,750	2.07	3.20	-	-	12.7
-向上-	266	17	0.0	ベンジル	1,320	1.53	2.30	M	11	61.6
	212	14	0.0	アルコール	4,870	1.79	2.67	Z-6	6	46.2
	185	14	0.0	2.5%	7,410	1.96	3.02	-	-	21.2
	160	14	0.0	-	10,230	2.18	3.51	-	-	8.9
-向上-	267	17	0.0005	ベンジル	1,300	1.49	2.12	J	8	62.4
	211	17	0.0005	アルコール	4,690	1.77	2.66	Z-5	6	48.1
	184	17	0.0005	2.5%	6,830	1.99	3.05	Z-9	3	27.3
	160	17	0.0005	-	10,020	1.89	2.94	-	-	14.5
-向上-	296	30	0.015	0.0	830	1.23	1.52	B	7	72.8
	271	15	0.015	0.0	1,160	1.34	1.78	E	1	76.6
	211	15	0.015	0.0	3,140	2.04	3.89	Z-3	+1	88.0
	172	15	0.015	0.0	7,300	2.52	6.88	Z-8	+1	79.3
-向上-	212	14	0.015	ベンジル	2,550	1.73	2.71	Z-2	-1	82.1
	182	13	0.015	アルコール	4,370	1.78	3.16	Z-8	1	80.3
	158	29	0.015	1.5%	2,370	1.77	3.00	Z-10	6	83.5
	270	15	0.04	0.0	1,090	1.31	1.72	E	4	78.1
-向上-	212	15	0.04	0.0	2,250	2.13	4.89	Z	-1	90.5
	189	15	0.04	0.0	3,510	4.59	28.18	Z-7	-1	89.0
	270	15	0.04	ベンジル	880	1.24	1.57	C	11	73.6
	179	15	0.04	アルコール	2,410	1.70	2.70	-	-	86.1
-向上-	160	26	0.04	2.5	2,740	1.90	3.28	-	-	85.7
	270	15	0.06	0.0	1,000	3.99	1.69	D	3	80.4
	212	15	0.06	0.0	1,990	2.11	4.87	Z-2	-1	88.7
	188	15	0.06	0.0	3,040	5.99	43.39	Z-6	-1	87.7

1 ゲルパーセントおよび粘度はキシレン中80℃で測定した。

得られた結果は、重合開始剤のレベルを著しく下げた場合、とくに低い反応温度ではモノマー類のポリマーへの転化が不完全であることを示す。約215℃より低い反応温度における溶剤の有利な諸効果、とくに分子量および分子量分布の強化に関する効果が示されている。本発明のプロセスは、反応の諸パラメータが適当に予じめ選択されていれば、215℃程度と低いまた180℃程度と低い反応温度でも狭い分子量分布をもつ品質のよい、低分子量の、高固形分ポリマー類を高収率で製造できることは明白である。

tert-ブチルペルベンゾエートおよびクメンヒドロペルオキシドのような他の重合開始剤類をジ-tert-ブチルペルオキシド重合開始剤に代えた場合にも同様の結果を得た。

#### 実施例 9

249℃の反応温度、10分間の滞留時間および0.01:1のジ-tert-ブチルペルオキシド重合開始剤対モノマー類の比を使用して、

間焼成を行つた。このコーティングはきわめて光沢がよく、鉛筆でいえばHの硬さをもっており、メチルエチルケトンで200回こすつても影響がなかつた。からしと16時間接触させたのち、このコーティングは中程度の汚染を示しただけであつた。

これまで、既知の合成プロセスによる従来アクリルポリマー類から製造したブチルアクリレート含有架橋器具コーティング類のような高級アクリレートコーティング類は汚染剤の攻撃を受け易かつた。低級(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)アクリレート類は傷を受け易いことが知られている。従来のポリエステル熱硬化器具コーティング類は塗布時にオレンジむけ(orange peel)を示し、また滑らかで光沢のある仕上りを与えない。本プロセスは硬く、滑らかで、光沢のある、耐汚染および抗損傷器具コーティング類へ調合できる樹脂類を提供する。

#### 実施例 10

0.02:1のジ-tert-ブチルペルオキシ

実施例1の方法にしたがつて26S/39BA/35 HEMAの三元ポリマーを製造した。このポリマーは1270のM<sub>n</sub>、1.75の(W/N)、2.98の(Z/N)および89.3%の転化率をととなり97.5%の非揮発分(分析値をもつていた)。このポリマーをセロソルブアセテート(ユニオンカーバイド)で75%固形分にまで希釈した。この溶液の133部に、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の92.9部、セロソルブアセテートの12.5部、ブチルアルコールの25部、サイメル303(アメリカンシアナミド)の40部、ペイントアディティブ#14(Paint Additive #14)(ダウコーニング(Dow Corning))の1.4部およびパラートルエンシルホン酸触媒、サイキヤット4040(Cycat 4040)(アメリカンシアナミド社)の1.4部を配合した。得られた調合物の粘度は176 cpsであり、76.3%固形分における望みの適用粘度内であつた。この調合物を鉄鋼パネルの上に塗布し、135℃で20分

間重合開始剤対モノマー類のモル比、260℃の反応温度および10分間の滞留時間を使用し、実施例1にしたがつて26部のスチレン、39部のブチルアクリレートおよび35部のヒドロキシエチルメタクリレートの反応によつて製造したポリマーを使用して熱硬化透明オーバープリントワニスを製造した。このポリマーは1000のM<sub>n</sub>、1.62の(W/N)、2.71の(Z/N)、95%の非揮発分含有率を有し、90.5%の転化率であつた。つぎの調合にしたがつてこのポリマーからワニスを作つた。53.7部のポリマー(95%固形分における)に44部のビートル65(Beetle 65)[尿素-ホルムアルデヒド架橋樹脂(アメリカンシアナミド社)]、28.6部のイソプロピルアルコール、および4部のサイキヤット296-9(Cycat 296-9)触媒(アメリカンシアナミド社)を配合した。この(75%固形分)コーティングは21.1℃(70°F)で140 cpsの粘度であつた。こ

のコーティングを焼付けペーパーボード (printed paper board) 基材に塗布し、125℃で20秒間焼付けをした。このコーティングは良好な光沢、良好なひつかり抵抗および約45°のすべり角 (ship angle) を有していた。このコーティングは基材が曲げによつてこわされたときだけこわれた。メチルエチルケトンによる2分間のスポットテストではこのコーティングに影響はなかつた。

#### 実施例 1 1

下記の組成にしたがつて実施例 6 のポリマー (これは250の酸価を有しており、60分間の滞留時間を使用して製造した) を使用して耐洗浄剤性の亜鉛架橋床仕上げコーティングを作つた。

組 成	部
1) ブチルアクリレート28% / メチルメタクリレート52% / スチレン12% / メタクル酸8% (15%固形分類) および Zn (NH <sub>3</sub> ) (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> として固形分類に添加	

#### 実施例 1 2

つぎのようにして水基体インク分散剤を製造した。つぎの調合にしたがつて、実施例 6 にしたがつて製造した樹脂 (31S / 37AMS / 32AA) (滞留時間は15分間) から水酸化アンモニウム樹脂カッツを作つた。

A) 31S / 37AMS / 32AA 樹脂	34.00 部
水酸化アンモニウム (28%)	7.30 "
プロピレングリコール	1.46 "
イソプロパノール	5.65 "
脱イオン水	51.59 "
	100.00 部

上記調合物を全樹脂が溶液中へカッツされるまでよく攪拌しながら80℃に加熱した。収得した溶液のpHは7.5であり、またこの調合物の粘度は2700 cpsであつた。このpHを8.1に調整して34%固形分における粘度を330 cpsに下げた。

つぎの調合にしたがつてTiO<sub>2</sub> 顔料を樹脂カッツ(A)中へ分散させた。

された2%の亜鉛を含有する乳濁液ポリマー 75

2) 実施例 6 の樹脂 (31S / 37AMS / 32AA) のアンモニア水カッツ (15%固形分類)	10
3) 未酸化低密度ポリエチレン乳濁液 [ コスデンオイルアンドケミカル社 (Cosden Oil and Chemical Co.) から供給されたもの ] のワツクス乳濁液	15
4) ジエチレングリコールモノメチルエーテル	4
5) トリスー (ブトキシエチル) 燐酸塩	1
6) 界面活性剤 (1%)	0.6
7) あわ止め剤	0.0125

成分1、2および3を混合し、15分間攪拌した。ついで成分4、5、6および7を添加し、この混合物のpHを水酸化アンモニウムで9.0に調整した。

床へ適用してみたところ、この組成物は良好な均染性、光沢および再コート性 (recoat-ability) を示した。

B) Aからの樹脂カッツ	15.0 部
TiO <sub>2</sub>	25.0 "
エタノール	5.0 "
脱イオン水	5.0 "

この顔料を剪断力下で、67%固形分における均一ベヒクル中へ分散させた。この(B)からの顔料分散体をつぎの調合にしたがつて、高分子量 (200,000 Mw) 乳濁ポリマーであり49%固形分類レベルをもつジヨンクリル 74 F (Joncryl 74 F) [ ジョンソンワツクス (Johnson Wax) ] でうすめた。

C) 顔料摩砕ベヒクル (B)	60 部
ジヨンクリル 74 F	35 "
脱イオン水	5 "

得られたインクベヒクルは #2 ザーンカッツ (Zahn cup) で19.9秒の粘度をもつ57.4%固形分であつた。三日後の粘度は20.3秒であつた。このベヒクルを封入光沢カードの上に塗布し室温で一晩乾燥させた。60°の光沢は59であつた。このインクベヒクルは良



好な自己感度 (self-sensitivity) を示した。

### 実施例 13

つぎのようにして水基体透明オーバープリントワニスを製造した。

つぎの調合にしたがい、実施例 6 ( 溜留時間は 15 分間 ) にしたがって製造した樹脂から水酸化アンモニウム樹脂カッタを作つた。

A) 37S/37AMS/32AA 樹脂	34.00 部
水酸化アンモニウム ( 28 % )	7.30 "
プロピレングリコール	1.46 "
イソプロパノール	5.65 "
脱イオン水	51.59 "
	100.00 部

上記の調合物を、全樹脂が溶解されるまでよく攪拌しながら 80℃ に加熱した。収得物の粘度は pH 8.1 および 34 % 固形分類において 330 cps であった。

つぎの調合にしたがう (A) からの樹脂、高分子量 ( 200,000 Mw ) 乳濁ポリマー [ ジョンソンワックスからの ジョンクリル 77 ( Joncryl

77 ) ] およびスリツプ助成ワックス乳濁液 [ ジョンソンワックスからの ジョンワックス 26 ( Jonwax 26 ) ] の混成物を使用して透明なオーバープリントワニスを作つた。

B) 樹脂カッタ ( A ) ( 34 % 固形分類 )	25.0 部
ジョンクリル 77 ( 43 % 固形分類 )	59.0 "
ジョンワックス 26 ( 25 % 固形分類 )	10.0 "
酸化亜鉛	5.9 "
あわ止め剤	0.2 "
	100.1 部

(B) における各成分の混成物は 245 cps の粘度をともなう 9.3 の pH をもっていた。\*

18RDS の棒を使用してこの調合物を印刷カード上に塗布し、室温で乾燥させた。得られたコーティングは優れた光沢と透明度をもっていた。カードへの接着も優良であり、良好なたわみ性を示した。この耐ひつかきコーティングは大抵の印刷基材用に有用である。

若干の好ましい実施態様を参照しながら本発明を詳細に説明してきたが、多様な変更が

本発明の精神と範囲の中で可能であることが理解されよう。この発明は特許請求の範囲に述べたもの以外には制限されない。